

Filière SMP/SMC – S1 Thermochimie

Série 3

Exercice 1

1-Attribuer les entropies molaires standard absolues $S^\circ_1=152,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $S^\circ_2 = 245,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ à $\text{Br}_2(\text{g})$ et $\text{Br}_2(\text{l})$.

2- Le diazote et le dioxygène peuvent donner, entre autres, les trois réactions suivantes :



Quelle justification physique peut-on donner aux différences entre les valeurs des $\Delta_r S^\circ$ associées à ces réactions ?

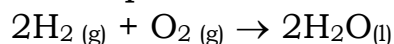
Exercice 2

En utilisant les données ci-dessous, calculer :

1- l'entropie molaire standard absolue de l'eau à 298K

2- l'entropie standard de formation de l'eau à 298K

3- la variation d'entropie standard à 298 K accompagnant la réaction :



a- En utilisant les entropies molaires standard de formation $\Delta_f S^\circ_{298}$

b- En utilisant les entropies molaires standard absolues S°_{298}

4- la variation de l'entropie standard du système réactionnel, constitué de 0,25 moles de dioxygène et 0,25 mole de dihydrogène, à 298K et sous 1 bar.

Données :

Entropies molaires standard absolues en $(\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$:

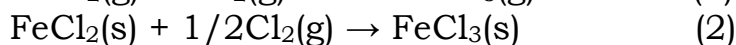
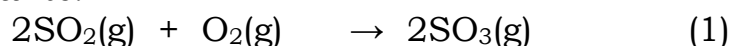
$S^\circ_{298}(\text{H}_2, \text{g}) = 130,6$; $S^\circ_{298}(\text{O}_2, \text{g}) = 205$; $S^\circ_{273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 42,9$.

Chaleur latente de fusion de la glace à 273K : $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Capacité calorifique molaire (en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) : $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 67 + 30.10^{-3} T$

Exercice 3

1- Calculer à 25°C les enthalpies et les entropies standard de réaction dans les cas suivants:



2- Commenter le signe des valeurs trouvées.

3- Discuter la spontanéité de ces réactions à 25°C et sous 1 bar.

4- En admettant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (3) sont indépendantes de la température, déterminer la température à partir de laquelle la réaction est spontanée.

Données :

Enthalpies standard de formation à 25°C (en kJ.mol⁻¹) :

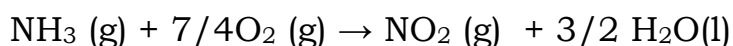
$\Delta_f H^\circ(\text{SO}_2, \text{g}) = -296,8$; $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_3, \text{g}) = -395,7$; $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -74,8$;
 $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,8$; $\Delta_f H^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -110,5$; $\Delta_f H^\circ(\text{FeCl}_3, \text{s}) = -399,4$;
 $\Delta_f H^\circ(\text{FeCl}_2, \text{s}) = -342,2$.

Entropies molaire standard absolues à 25°C (en J.mol⁻¹.K⁻¹)

$S^\circ(\text{SO}_2, \text{g}) = 248,1$; $S^\circ(\text{SO}_3, \text{g}) = 256,6$; $S^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = 186,2$;
 $S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 188,7$; $S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205$; $S^\circ(\text{Cl}_2, \text{g}) = 223$; $S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 130,7$;
 $S^\circ(\text{FeCl}_3, \text{s}) = 142,3$; $S^\circ(\text{FeCl}_2, \text{s}) = 120$; $S^\circ(\text{CO}, \text{g}) = 197,6$.

Exercice 4

Soit la réaction de combustion de l'ammoniac :



1- Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à T = 298 K. Interpréter son signe.

2- Sachant que les variations d'enthalpie et d'entropie standard sont respectivement de -348,3 kJ.mol⁻¹ et -206,2 J.K⁻¹.mol⁻¹, calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à T = 673 K.

Données :

Enthalpies libres standard de formation à 298 K (en kJ.mol⁻¹)

$\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -16,69$; $\Delta_f G^\circ(\text{NO}_2, \text{g}) = 51,3$; $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -236,56$

Capacités calorifiques molaires en J.mol⁻¹.K⁻¹

$C_p(\text{NH}_3, \text{g}) = 35,1$; $C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 29,4$; $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,2$;

$C_p(\text{NO}_2, \text{g}) = 37,2$; $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 30,01 + 10,71 \cdot 10^{-3} T$

$\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{373}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 40,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.